Ueber

Blausäureanlagerung

an das Oxim und Phenylhydrazon des Valeraldehyds

und

die sich davon ableitenden Amide und Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Morduch Slepjan

aus Russland.

München.

Buchdruckerei von Julius Fuller, München, Weinstrasse 3.

1894.

Ueber

Blausäureanlagerung

an das Oxim und Phenylhydrazon des Valeraldehyds

und

die sich davon ableitenden Amide und Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Morduch Slepjan

aus Russland.

München.

Buchdruckerei von Julius Fuller, München, Weinstrasse 3.

1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0203

Seinem theueren Freunde

Herrn J. Jossilewitsch,

beeidigter Rechtsanwalt,

in dankbarer Verehrung gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor **Dr. von Miller** und Herrn **Dr. J. Plöchl,** Privatdocent an der kgl. technischen Hochschule und Assistent im chemischen Laboratorium für das stete Interesse und die freundlichen und wertvollen Rathschläge, die sie mir während der Ausführung meiner Arbeit ertheilten, den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Schiff'schen Basen[1]), d. h. die Condensationsprodukte von primären Aminen und Aldehyden oder Ketonen, sind charakterisirt durch das Vorhandensein einer doppeltgebundenen Kohlenstoffstickstoffatomgruppe $>C=N-$, welche sie befähigt H, H_2S, CNH anzulagern.

v. Miller und Plöchl zeigten in ihrer Arbeit über Aldehydgrün[2]), dass diese schwefelhaltige Basis durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die im typischen Aldehydgrün enthaltene doppeltgebundene Kohlenstoffstickstoffgruppe entstanden sei, und in ihrer Veröffentlichung „Über Schiff'sche Basen“[3]) haben sie thatsächlich bewiesen, dass die Anilverbindungen ein bedeutendes Anlagerungsvermögen nicht nur für Wasserstoff und Schwefelwasserstoff zeigten, sondern namentlich auch für Blausäure.

Vereinzelte Fälle[4]) von solchen Blausäureadditionen finden sich bereits in der Literatur verzeichnet, aber diese Versuche erfreuten sich nicht der Verallgemeinerung. Der Grund liegt wohl darin, dass während die aromatischen Aldehyde sich in einfachster Weise condensiren nach dem Typus des Benzilidenanilins $C_6H_5N=CH.C_6H_5$ und wohl definirte krystallisirte Verbindungen darstellen, die Zahl der Condensationsprodukte der aliphatischen Aldehyde bis vor Kurzem sehr gering war

[1]) H. Schiff: Ann. **131**, 118, Suppl. **3**, 343; **140**, 92; **148**, 330; **201**, 355; **210**, 114 etc. etc.

[2]) Berl. Ber. XXIV, 1700.

[3]) Berl. Ber. **25**, 2020.

[4]) Haarmann, Berl. Ber. VI, 348; Cech, Berl. Ber. XI, 246; Plöchl, Berl. Ber. XIV, 1139.

und nur wenige derselben gut krystallisirte Körper bilden. Von den wenigen, die die Literatur anführt, wie dem Aethylidenanilin[1]), dem Valeraldehydanilin[2]), dem Anhydroformaldehydanilin[3]) kannte man nicht einmal die Moleculargrösse.

v. Miller und Plöchl[4]) haben nun die obwaltenden Verhältnisse bei der Einwirkung der aromatischen, wie auch der aliphatischen Aldehyde auf Anilin und dessen Homologen klar gelegt und gefunden, dass die Blausäureanlagerung geradezu als eine allgemeine Reaktion der Schiff'schen Basen bezeichnet werden muss. Die einzige Ausnahme bilden die Brenztraubensäureverbindungen, die Blausäure nicht auzulagern vermögen.

Da in den Oximen und Hydrazonen, vom Typus R-C=NOH und R-C=N.NH.C_6H_5, das doppeltgebundene Kohlenstoffstickstoffpaar ebenfalls enthalten ist, so haben v. Miller und Plöchl auch diese Körperklasse auf ihre Blausäureanlagerungsfähigkeit geprüft, wodurch sie zu sehr interessanten Thatsachen gelangten. Während die Schiff'schen Basen Blausäure anlagern, gleichviel ob sie der aliphatischen oder aromatischen Reihe angehören, vermögen nur die der fetten Reihe angehörigen Oxime und Hydrazone Blausäure zu addiren; die aromatischen Hydrazone und Oxime hingegen vermögen Blausäure nicht anzulagern.

Ein so verschiedenes Verhalten analog constituirter Verbindungen ist eine überraschende Thatsache.

v. Miller und Plöchl sind durch ihre ausgedehnten Untersuchungen über das Blausäureanlagerungsvermögen von Verbindungen mit doppeltgebundenem Kohlenstoffstickstoffatompaar zu der Ansicht gelangt, dass nur die symmetrisch configurirten Verbindungen das Blausäureanlagerungsvermögen besitzen, die asymetrisch configurirten Verbindungen dieser

---

[1]) Schiff: Annal. Chem. Pharm. Suppl. 3, 345.
[2]) Lippmann und Strecker: Berl. Ber. XII, 72.
[3]) Tollens: Berl. Ber. XVII, 657.
[4]) Berl. Ber. XXV, 2020 u. f. S.

Körperklassen dagegen diese Additionsfähigkeit verloren haben. „Die Blausäure anlagernden Verbindungen sind in dem Sinne symmetrisch configurirt, dass die 3 Valenzen des doppeltgebundenen Stickstoffatoms in einer Ebene liegen. Die nicht anlagernden Verbindungen sind dagegen im entsprechenden Sinne asymmetrisch, die dritte Valenz des doppeltgebundenen Stickstoffatoms ist bei ihnen aus der Ebene der beiden anderen Valenzen des Stickstoffs hinausgedrängt." (Siehe die Berichte der „Deutschen chemischen Gesellschaft" Band XXV, 2025 u. f. S.)

Die durch Addition von Blausäure hergestellten Nitrile lassen sich in normaler Weise in die entsprechenden Säureamiden und Säuren überführen.

Die Amidosäuren können bekanntlich synthetisch nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. So hat die Strecker'sche Reaktion zur Darstellung der Amidosäuren ausgedehnte Anwendung gefunden. Die Strecker'sche Reaktion wurde von Tiemann[1]) modifizirt und glücklich verallgemeinert. Ferner lassen sich die Isonitrososäuren von V. Meyer in Amidosäuren durch Reduktion überführen.

Von grosser Wichtigkeit ist das von v. Miller und Plöchl erst jüngst angegebene Verfahren: „Hiebei wird unter Umgehung von Zwischenstadien in einer Operation aus primären Aminen und Blausäure mit Ketonen und Aldehyden eine wesentliche Vereinfachung und eine vorzügliche Ausbeute an substituirten Amidonitrilen erzielt." (Siehe die Berichte der „Deutschen chemischen Gesellschaft" Band XXV, 2023.)

Ein sehr grosses Interesse bieten die durch Verseifung der Amidoxilnitrile hergestellten Amidoxilsäuren, weil sie eine bis jetzt noch nicht bekannte Klasse von Verbindungen repräsentiren.

Zwischen einer Amidosäure und einer Isonitrososäure muss noch ein wasserstoffreicheres Glied liegen, wie es die folgenden Formeln veranschaulichen sollen:

[1]) Berl. Ber. XIII, 381.

$$\begin{array}{ll} R.CH.NH_2 & R.C:NOH \\ | & | \\ COOH & COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R.CH.NHOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Das Mittelglied repräsentirt die bisher vergeblich gesuchte Amidoxylsäure*)

*) Anmerkung. Jüngst hat Werner[1]) den ersten Repräsentanten einer von ihm Hydroxylaminsäure benannten Verbindung, nämlich der Hydroxylaminessigsäure: $CH_2—O—NH_2$ dargestellt.

$$\begin{array}{c} | \\ COOH \end{array}$$

Diese Säure unterscheidet sich von den Amidoxylsäuren dadurch, dass das „O"-Atom die Bindung zwischen „C"- und „N"-Atom vermittelt, daher ist es auch zweckmässig, beide Klassen von Verbindungen mit verschiedenen Namen zu belegen:

a	b
Werner	v. Miller u. Plöchl
Hydroxylaminsäure	Amidoxylsäure
$CH_2—O—NH_2$	$CH_2.NHOH$
|	|
COOH	COOH

Es wurde schon wiederholt versucht mit den verschiedensten Reduktionsmitteln aus den Isonitrososäuren zu einem solchen Zwischenglied zu kommen, aber immer hat man die Amidosäure erhalten. Nur die Methode von v. Miller und Plöchl[2]) führte endlich zum gewünschten Ziele.

Bei diesen von Herrn Professor Dr. v. Miller und Herrn Dr. Plöchl im Verein mit ihren Schülern durchgeführten Arbeiten wurde mir übertragen die Einwirkung von Blausäure auf das Oxim und Hydrazon des Iso-valeraldehyds zu studiren.

Meine Aufgabe gliedert sich in die nachstehenden Abschnitte:

I. Theil.

1. Darstellung des Iso-valeraldoxims.
2. Anlagerung von Blausäure an das Oxim.

[1]) Berl. Ber. XXVI, 1547 u. f. S.
[2]) Berl. Ber. XXVI, 1567.

3. Verseifung des Nitrils mit rauchender Salzsäure zur α-Amidoxyl-iso-butylessigsäure.

4. Condensation der Amidoxylsäure mit Benzaldehyd.

5. Verseifung des Nitrils mittelst conc. Schwefelsäure zum Amid der α-Isonitroso-isobutylessigsäure.

6. Ueberführung des Amids in die entsprechende Säure.

7. Silber- und Baryumsalz der Isonitrososäure.

II. Theil.

1. Darstellung des Phenylhydrazons.

2. Acetylirung des Hydrazons.

3. Anlagerung von Blausäure an das fertige Hydrazon.

4. Anlagerung von Blausäure an das in statu nascendi befindliche Hydrazon.

5. Darstellung des salzsauren Salzes des Nitrils.

6. Verseifung des Nitrils mittelst conc. Salzsäure zum Amid der Phenyl-hydrazido-iso-butylessigsäure.

7. Verseifung des Nitrils zum salzsauren Salze des Amids.

8. Ueberführung des Amids in die entsprechende Säure.

9. Oxydation der Hydrazidosäure zur Azosäure.

I. Theil.

Darstellung und Eigenschaften von Iso-valeraldoxim.

Die Oxime sind schon seit langer Zeit bekannt.[1]) Das zu folgenden Versuchen verwendete Iso-valeraldoxim wurde nach Petraczek[2]) in der Weise hergestellt, dass man zu einer mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzten salzsauren Hydroxylaminlösung die aequimolecülare Menge mit Alkohol verdünnten Iso-valeraldehyd zutropfen liess. Die Reaktion verlief rasch; die hiebei eintretende starke Erwärmung wurde durch Abkühlen gemässigt. Durch Schütteln mit Äther wurde dann der Flüssigkeit der Alkohol und das entstandene Öl entzogen, der Äther verjagt und das Gemenge von Alkohol, Iso-valeraldoxim und etwas Wasser destillirt.

Das Iso-valeraldoxim bildet ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Öl, welches constant bei 160—162° C. siedet und dem die nachstehende Formel zuzuschreiben ist: $(CH_3)_2$ CH . CH_2 . CH : NOH.

Die Reaktion verläuft in folgender Weise:

$$(CH_3)_2 CH . CH_2 . CH O + H_2 NOH = H_2 O + (CH_3)_2 CH . CH_2 . CH : NOH.$$

Wie alle Aldoxime löst sich das Iso-valeraldoxim in Säuren, wird durch Alkali wieder ausgefällt und vom Ueber-

[1]) V. Meyer, Berl. Ber. **15**, 1324, 2778; **16**, 823, 1784; **23**, 2403 Hantsch und Werner, Ber. **23**, 1, 2322, 2704; Petraczek, Berl Ber. **15**, 2785; **16**, 823.

[2]) Berl. Ber. **16**, 829.

schuss wieder leicht gelöst; es hat demnach saure und basische Eigenschaften.

Anlagerung von Blausäure an Iso-valeraldoxim.

Das frisch bereitete Oxim wurde in Portionen zu je 10—15 gr (was sich wesentlich zur Erzielung einer guten Ausbeute an Amidoxylnitril erwies) mit einem Überschuss höchst konzentrirter Blausäure übergossen und zwei Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Schütteln in einem gut verschlossenen Stöpselglas stehen gelassen. Eine eintretende Erwärmung lässt sich nicht wahrnehmen. Eine tiefgelbe Färbung zeigt an, dass die Blausäureaddition stattgefunden hat. Längeres Stehenlassen ist nicht rathsam, da meist Dunkelfärbung und völlige Verschmierung eintritt. Nach dem Abdunsten der überschüssigen Blausäure bleibt ein dickes Öl zurück, das nach tagelangem Stehen besonders beim Abkühlen zum Theile fest wird. Das vom festen Körper abgezogene Öl wird weder durch sehr langes Stehenlassen, noch durch Impfen mit krystallisirtem Nitril mehr fest. Es besteht aber trotzdem der Hauptsache nach aus demselben Nitril, wie die Verseifungsversuche zeigten. Schon geringe Verunreinigungen von unverändertem Oxim, sowie von Blausäurezersetzungsprodukten verhindern das Erstarren.

Der erhaltene feste Körper wird in möglichst wenig Aether gelöst, die Lösung bis zu eintretender Trübung mit Petroläther versetzt, worauf das Nitril nach einiger Zeit in weissen, zarten, gewebeartig verflochtenen Fäden sich abscheidet. Nach dem Trocknen sieht dieser Körper papierartig aus. Das reine Nitril schmilzt bei 103—104° C

Die Analyse der Substanz ergab folgende Zahlenwerthe:

I. 0,1200 gr. Substanz gaben 24,1 ccm. Stickstoff bei 19° C und 720 mm. Barom.

II. 0,1628 gr. Substanz gaben 0,3343 gr. Kohlensäure und 0,1414 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_6H_{12}ON_2$	I	II
N: 21,87 %	22,0 %	—
C: 56,25 „	—	56.01
H: 9,38 „	—	9,65
O: 12.50 „		
100,00		

Es lag also das Amidoxylnitril von der Zusammensetzung

$$(CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2\,.\,\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\,.\,\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{NOH}}$$

vor, indem die doppelte Kohlenstoffstickstoffbindung gelöst wurde, der Wasserstoff der Blausäure sich mit dem Stickstoff verband und die Cyangruppe an die so freigewordene Valenz des Kohlenstoffs trat.

Die so erhaltene Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Aceton und Eisessig leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich.

Das Vorhandensein der Gruppe NHOH im Nitril zeigt sich durch das grosse Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'-Lösung und ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte.

Verseifung des Nitrils zur α-Amidoxylisocapronsäure mit concentrirter Salzsäure.

Das Nitril wurde allmählich in die 10-fache Gewichtsmenge kalter rauchender Salzsäure eingetragen, wobei unter lebhafter Reaktion rasch Lösung erfolgt und nach einigen Minuten auch merkliche Erwärmung eintritt. Die salzsaure Lösung bleibt einen Tag bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, und wird dann auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich eine beträchtliche Menge Salmiak ausgeschieden hat; man lässt sodann erkalten, saugt die syrupöse Lösung von dem Chlorammonium ab und versetzt sie langsam und unter Kühlung mit Ammoniak, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Ammoniak darf nur

so viel zugesetzt werden, bis sich eine kaum schwachsaure Reaktion zeigt. Ueberschuss von Ammoniak löst den Niederschlag wieder auf. Diesen Niederschlag kann man durch vorsichtiges Waschen mit kaltem Wasser von dem grössten Theil des anhaftenden Chlorammoniums befreien und dann aus heissem Wasser umkrystallisiren. Es ist so die α-Amidoxyl-iso-capronsäure entstanden, die in glasglänzenden Säulen krystallisirt, die bei 151° unter starker Gasentwicklung schmelzen.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen, deren Ergebnisse folgende waren:

I. 0,1457 gr. Substanz gaben 13 ccm. Stickstoff bei 21° C und 721 mm. Barom.

II. 0,1845 gr. Substanz gaben 16,6 ccm. Stickstoff bei 20,5° C und 722 mm. Barom.

III. 0,1429 gr. Substanz gaben 0,2555 gr. Kohlensäure und 0,1162 gr. Wasser.

Berechnet:		Gefunden:		
für $C_6H_{13}O_3N$		I	II	III
C:	48,98 %	—	—	48,75
H:	8,84 „	—	—	9,04
N:	9,52 „	9,68	9,73	—
O:	32,64 „			
	100,00			

Der analytische Befund stimmt also zu der erwarteten Formel der Säure:

$$(CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2\,.\,CH\,(NHOH)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH$$

sie ist als α-Amidoxylisocapronsäure zu bezeichnen.

In Aether, Petroläther, Benzol ist die Säure unlöslich, in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton sehr schwer löslich; leichter löst sie sich in heissem Wasser und die wässerige Lösung reagirt sauer. In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich leicht, ebenso in Alkalien.

Die Säure hat ein ausserordentliches Reduktionsvermögen, entsprechend dem noch vorhandenen Hydroxylaminrest (NHOH). Aus ammoniakkalischer Silberlösung wird sehr schnell in der Kälte ein prachtvoller Silberspiegel hervorgerufen, ebenso wird Fehling'-Lösung fast augenblicklich reducirt. Es ist auch nicht möglich, Salze der Schwermetalle herzustellen. Versetzt man z. B. die gelöste Säure mit Goldchlorid, so erhält man einen Goldspiegel. Erwärmt man die Säure mit Platinchlorid oder Quecksilberchlorid, so tritt deutlich der Geruch nach Isovaleraldehyd auf, während gleichzeitig die Metallösungen reducirt werden. Die Säure löst sich zwar in Aetzkalkalien und kohlensauren Alkalien leicht auf, aber die Alkalisalze lassen sich nicht gewinnen, denn beim Versuch sie zu konzentriren zersetzen sie sich unter Ammoniakentwicklung.

Erhitzt man die Amidoxylisocapronsäure mit Essigsäureanhydrit am Rückflusskühler, so findet unter Kohlensäureentwicklung eine tiefgehende Zersetzung statt; das Gleiche geschieht beim Erhitzen der Säure mit Salzsäure im geschlossenen Rohr, dabei macht sich auch deutlich der Geruch nach Iso-valeraldehyd bemerkbar. Bei der trockenen Destillation liefert sie, ähnlich wie ihre niedrigen Homologen, neben Wasser und kohlensaurem Ammoniak geringe Mengen eines stark nach Pyridinbasen riechenden Oels.

Condensation der α-Amidoxyl-iso-butylessigsäure (α-Amidoxylisocapronsäure) mit Benzaldehyd.

Die Amidoxyliso-butylessigsäure zeigt ein interessantes Verhalten gegen Aldehyde und Ketone.

Es wurden genau äquimolecülare Mengen Säure und Benzaldehyd auf dem Wasserbade erwärmt. Die Säure löst sich mit tiefgelber Farbe auf und beim Abkühlen erstarrt fast die ganze Flüssigkeit. Versetzt man die feste Masse mit Aether, so löst sie sich zum grössten Theil auf. Der nicht gelöste Rückstand zeigt sich nach seiner Krystallform, Schmelz-

punkt und Eigenschaften, als ein Theil der nicht in Reaktion getretenen Säure.

Versetzt man dagegen die ätherische Lösung mit Petroläther bis zur eintretenden Trübung und schüttelt, so scheidet sich in kurzer Zeit ein Körper in sehr schön ausgebildeten Krystallen ab, die aus Benzol umkrystallisirt in kurzen, nach einer Fläche dünntafelförmigen Prismen ausfallen und bei 124—125° C schmelzen.

Im Gegensatz zu dem ungemein grossen Reduktionsvermögen der Säure, reduzirt dieser Körper weder salpetersaures Silber, noch Fehling'sche Lösung.

Wendet man zur Condensation Benzaldehyd im Ueberschuss an, so erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen nicht, aber beim Aufnehmen in Aether oder besser in Methylalkohol und Ausfällen mit Petroläther bekommt man wieder das eben erwähnte Condensationsprodukt.

Die Analyse des Körpers zeigte, dass 2 Molek. der α-Amidoxylisobutylessigsäure mit 1 Molek. des Benzaldehyds unter Austritt von 1 Molek. Wasser sich condensirt haben.

Da das Condensationsprodukt keine Reduktionsfähigkeit mehr besitzt, so ist anzunehmen, dass von zwei Molekülen der Säure je ein Wasserstoffatom, wahrscheinlich das Imidwasserstoff des Hydroxylaminrestes (NHOH) sich mit dem Sauerstoffatom der Aldehydgruppe ($-C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$) vereinigt haben unter Abscheidung von Wasser und Bildung des Condensationsproduktes.

Die Reaktion lässt sich vielleicht in folgender Weise veranschaulichen:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,N\begin{smallmatrix}OH\\H\end{smallmatrix} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + O\;HC\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix} \\ (CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,N \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}$$

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen, deren Ergebnisse folgende waren:

I. 0,1963 gr. Substanz gaben 13,5 ccm. Stickstoff bei 22° C und 719 mm. Barom.

II. 0,1582 gr. Substanz gaben 0,3451 gr. Kohlensäure und 0,1161 gr. Wasser.

III. 0,1403 gr. Substanz lieferten 0,3061 gr. Kohlensäure und 0,1015 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:		
für $C_{19} H_{30} N_2 O_6$	I	II	III
N: 7,33 %	7,40	—	—
C: 59,68 „	—	59,45	59,50
H: 7,85 „	—	8,15	8,03
O: 25,14 „			
100,00 %			

Dieser Körper ist in Aether, Benzol, besonders aber in Alkohol und Methylalkohol sehr leicht löslich, in kaltem Wasser und Toluol ist er schwer löslich, leichter in der Wärme, unlöslich in Petroläther.

Verdünnte Mineralsäuren nehmen ihn auf und lassen ihn beim vorsichtigen Versetzen mit Alkalien unverändert wieder fallen, im Ueberschuss von Neutralisationsmittel löst er sich auf.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Nitril (α-Iso-nitriso-iso-butylessigsäure).

Versucht man das eingangs beschriebene Nitril nach der Methode von Tiemann [1]) mit concentrirter Schwefelsäure zu verseifen, so findet keine Hydrolyse, sondern ein Oxidationsvorgang statt und man kommt nicht zum gewünschten, sondern zu einem um 2 Wasserstoffatomen ärmeren Säureamid.

Man trägt 1 Th. Nitril in die 10fache Menge concentrirter Schwefelsäure unter guter Kühlung ein. Das Nitril löst sich rasch auf, man bemerkt aber gleichzeitig das Auf-

[1]) Berl. Ber. **15**, 2030.

treten von schwefeliger Säure, so dass sich hier offenbar ein Oxydationsprozess vollzieht, was die Untersuchungen thatsächlich bestätigt haben.

Die Verseifung ist beendet, wenn eine Probe mit Wasser versetzt keine Trübung mehr giebt. Nach zweitägigem Stehen wurde die Schwefelsäurelösung mit viel Wasser verdünnt, mit geschlemmtem kohlensaurem Baryum neutralisirt und das Filtrat eingedampft. Bei zunehmender Konzentration scheiden sich schön ausgebildete tafelförmige Krystalle ab, die aus Aether umkrystallisirt bei 146—147° C schmelzen.

Dieser Körper zeigt den Charakter eines Säureamids mit einem geringeren Wasserstoffgehalt, als er dem Säureamid der Amidoxyl-iso-butylessigsäure zukommen würde. Da das Amid auch keine Reduktionsfähigkeit in der Kälte mehr besitzt, so war anzunehmen, dass der Imidwasserstoff des Hydrooxylaminrestes (.NHOH) mit dem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms im Nitril wegoxydirt worden ist, so dass nun das Amid der α-Iso-nitroso-iso-butylessigsäure vorlag.

Die Reaktion verlief demnach folgendermassen:

$$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . \underset{\displaystyle CONH_2}{\overset{\displaystyle N\overset{\displaystyle OH}{H}}{C}H} + O = (CH_3)_2 . CH . CH_2 . \underset{\displaystyle CONH_2}{C} : NOH$$

Damit stimmte die Analyse annähernd, besonders aber die nachher beschriebene Verseifung zur Isonitroso-iso-butylessigsäure mittelst Natronlauge.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte nachstehendes Ergebnis.

I. 0.1663 gr. Substanz lieferten 30,3 ccm. Stickstoff bei 20° C und 717 mm. Barom.

II. 0.1231 gr. Substanz lieferten 22,4 ccm. Stickstoff bei 20° C. 715 mm Barom.

III. 0.1937 gr. Substanz lieferten 0.3411 gr. Kohlensäure und 0.1488 gr. Wasser.

Berechnet:		Gefunden:		
für $C_6 H_{12} O_2 N_2$		I	II	III
C:	50,00%	—	—	48,03
H:	8,33 „	—	—	8,54
N:	19,44 „	19,7	19,63	—
O:	22,23 „			
	100,00%			

Das Amid der Amidoxylisobutylessigsäure würde 9,72% Wasserstoff verlangen.

Das Amid ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig, schwer löslich in Benzol, unlösslich in Petrolaether.

Fehling-Lösung und Silberlösung werden von dieser Verbindung in der Kälte nicht reduzirt.

Ueberführung des Amids in die Säure.

(*a*-Isonitroso-iso-butylessigsäure).

Zur Ueberführung des Amids in die entsprechende Säure wurde dasselbe mit einer 10prozentigen Natronlauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs erhitzt. Der hierauf angesauerten Lösung entzog Aether einen in weissen langen Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 159—160° C schmolz.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen, deren gefundene Werthe die folgenden sind:

I. 0,1302 gr. Substanz gaben 11,6 ccm. Stickstoff bei 19° C und 721 mm Barometerstand.

II. 0,1169 gr. Substanz lieferten 0,2121 gr. Kohlensäure und 0,0820 gr. Wasser.

Berechnet:		Gefunden:	
für $C_6 H_{11} O_3 N$		I	II
C:	49,65%	49,48	—
H:	7,58%	7,79	—
N:	9,65%	—	9,71
O:	33,12%		
	100,00%		

Die Analyse stimmt somit auf die Formel:

$$(CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2\,.\,\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}:NOH$$

Die Isonitrososäure ist in Aether, Alkohol, Benzol löslich, schwer löslich im Wasser, fast unlöslich in Petrolaether. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Die Säure löst sich in Alkalien auf. In kohlensauren Alkalien, Ammoniumcarbonat, Soda löst sie sich auf unter Kohlensäureentwicklung. Die Isonitrososäure reduzirt in der Kälte weder Fehling'-Lösung, noch Silberlösung.

Zur weiteren Charakterisirung dieser noch nicht dargestellten Säure wurden das Silber- und Baryumsalz dargestellt.

Silbersalz.

Versetzt man die Säure mit Ammoniak, so dass die Lösung nur mehr ganz schwachsauer reagirt und giebt salpetersaures Silber hinzu, so fällt das Silbersalz der Säure, als flockigweisser Niederschlag aus, der gewaschen und getrocknet ein weisses Pulver darstellt.

In Wasser ist das Silbersalz fast unlöslich, gegen Licht ist es wenig empfindlich. Die Beständigkeit dieses Silbersalzes steht im starken Kontrast zum zersetzlichen Silbersalz der um zwei Wasserstoffatomen reicheren Amidoxylsäure.

Die Analyse desselben ergab den richtigen Silbergehalt.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_{10}O_3N\,Ag$.	
Ag: 42,46 pct.	42,38.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde aus der Säure mittelst Baryumcarbonat erhalten. Die wässerige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Baryum versetzt und eine Zeit gelinde er-

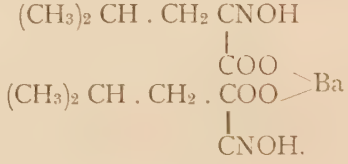
wärmt, dann filtrirt und die Lösung bei sehr gelinder Wärme konzentrirt und über Schwefelsäure stehen gelassen.

Das Salz krystallisirte in schwach durchsichtigen Prismen. In Wasser ist es ziemlich löslich. Das Salz ist krystallisationswasserfrei.

Die Baryumbestimmung des gut getrockneten Salzes ergab folgenden Werth:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{20}N_2O_6Ba$.	
Ba: 32,23%	32,14%

Die Analyse stimmte demnach auf die Formel:



II. Theil.

Darstellung des Phenylhydrazons des Iso-valeraldehyds: $(CH_3)_2 CH . CH_2 . CH = N — NH . C_6H_5$.

Das doppeltgebundene Kohlenstoffstickstoffatompaar der Hydrazone der Fettreihe verleiht ihnen, wie schon eingangs erwähnt, die Eigenschaft Blausäure anzulagern. Die Hydrazone bilden auf diese Weise Nitrile, die in die entsprechenden Hydrazidosäuren übergeführt werden können.

Die Hydrazone sind schon seit langer Zeit bekannt[1])

Das von mir einer eingehenden Untersuchung bezüglich seines Verhaltens gegen Blausäure unterworfene Hydrazon des Iso valeraldehyds wurde nach Bruno Trenkler[2]) in der Weise hergestellt, dass man zu in Aether gelöstem Phenylhydrazin etwas mehr als die berechnete äquimolecülare Menge Iso-valeraldehyd unter starker Kühlung, da eine lebhafte Reaktion eintritt, zutropfen lässt. Die Flüssigkeit trübt sich und bald scheidet sich das Reaktionswasser in Tropfenform aus, welches dann in einer Bürette so gut als möglich weggenommen wird. Das Produkt wird über Kaliumcarbonat getrocknet und in luftverdünntem Raume destillirt. Nachdem der unveränderte Iso-valeraldehyd übergegangen ist, destillirt das Hydrazon als hellgelbes Oel. Dasselbe färbt sich an der Luft schnell dunkelbraun.

[1]) E. Fischer, Berl. Ber. **17**, 572; Ann. Chem. Pharm. 236, p. 137. H. Reisenberger, Berl. Ber. **16**, 663.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **246**, 108.

Acetylverbindung des dargestellten Hydrazons.

Das frisch bereitete Hydrazon wurde mit der 4fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. Dann wurde die tiefbraune Flüssigkeit in einer breiten Krystallisirschale unter einem Abzuge zum Verdunsten des überschüssigen Essigsäureanhydrids stehen gelassen. Am dritten Tage zeigten sich schon die Ränder der Schale mit gut ausgebildeten Krystallen bedeckt und am vierten Tage erstarrte der ganze Inhalt zu einem Krystallbrei.

Die feste Masse wurde aus wenig Benzol gereinigt und aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt. Es bilden sich äusserst zierliche, anscheinend monosymmetrische, nach der Symmetrieebene tafelförmige Krystalle, die bei 106—107° C schmolzen.

Fast alle Lösungsmittel, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Petroläther, nehmen diesen Körper auf. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, erwärmt man ihn, so spaltet er sich in seine Componenten.

Die über Schwefelsäure scharf getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen, welche folgende Zahlenwerthe ergab:

I. 0.1609 gr. Substanz lieferten 19,4 ccm. Stickstoff bei 22° C und 719 mm. Baromet.

II. 0.2329 gr. Substanz lieferten 0.6014 gr. Kohlensäure und 0.1758 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{13}H_{18}N_2O$	I	II
N: 12,84%	12,97	—
C: 70,72 „	—	70,43
H: 8,25 „	—	8,39
O: 8.10 „		
100,00%		

Die Analyse stimmte demnach auf die Formel:

$(CH_3)_2 CH . CH_2 - CH = N - N (CH_3 CO) C_6 H_5$.

Blausäureanlagerung.

Um das Nitril herzustellen, kann man von dem fertigen Hydrazon ausgehen, oder man lagert nach dem Verfahren von v. Miller und Plöchl Blausäure an die in statu nascendi befindliche Base. Das letztere Verfahren ist eine viel bequemere Darstellungsmethode. Die Bildung des Nitrils erfolgt nahezu quantitativ.

I. Anlagerung von Blausäure an die in statu nascendi befindliche Base.

(Direkte Darstellung des Nitrils.)

Phenylhydrazin wurde in der doppelten Menge Aether gelöst und zu der ätherischen Lösung überschüssige, nahezu wasserfreie Blausäure gesetzt, hierzu lässt man unter starker Kühlung die berechnete äquimoleculare Menge Isovaleraldehyd eintropfen. Unter lebhafter Reaktion trübt sich die Flüssigkeit.

Nach 3—4tägigem Stehenlassen in geschlossenem Gefäss wurde die überschüssige Blausäure unter einem Abzuge verdunstet. Es hinterbleibt ein gelbes Oel, das nach einem Tage zum grössten Theil zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Das zurückbleibende Oel wird dann von dem festen Körper durch Absaugen getrennt. Weder durch langes Stehenlassen, noch durch Einwirkung von Kälte, noch durch Impfen mit krystallisirtem Nitril, konnte dieses Oel in festen Zustand gebracht werden. Es wurde wiederholt an dieses Oel Blausäure angelagert; eine kleine Menge von festen Nitrils wird gebildet, aber immer bleibt ein Oel, welches der Hauptsache nach gleichwohl aus demselben Nitril bestehen muss, wie es die Verseifungsversuche zeigten. Schon geringe Verunreinigungen wie unverändertes Hydrazon oder Blausäurezersetzungsprodukte verhindern das Erstarren.

Der feste Körper lässt sich leicht aus Aether auskrystallisiren. Er bildet fast 1 cm lange Krystalle, doppelbrechende Prismen, die nach einer Fläche etwas verbreitet sind und schiefe Endflächen besitzen. Dieser Körper schmilzt bei 41° C.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlenwerthe:

I. 0,1872 gr. Substanz lieferten 0,4856 gr. Kohlensäure und 0,1452 gr. Wasser.

II. 0,2219 gr. Substanz gaben 42,4 ccm. Stickstoff bei 18° C. und 718 mm. Barom.

Berechnet:		Gefunden:	
für $C_{12} H_{17} N_3$		I	II
C:	70,93%	70,74	—
H:	8,37 „	8,62	—
N:	20,69 „	—	20,91

In dem erhaltenen Körper liegt somit das Blausäureanlagerungsprodukt des Iso-valeraldehydphenylhydrazons vor. Die eine Bindung des Kohlenstoffstickstoffspaars wurde demnach gelöst, der Wasserstoffatom der Blausäure verbindet sich mit dem Stickstoff, während die Cyangruppe an die so freigewordene Valenz des Kohlenstoffs tritt:

$$(CH_3)_2 CH . CH_2 . CH{=}N{-}NH . C_6 H_5 + H . CN =$$
$$(CH_3)_2 CH . CH_2 . \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}NH . C_6 H_5$$

Das Nitril ist in kaltem Wasser schwer, im warmen leichter löslich. Es wird von Aether, Petroläther, Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton, Eisessig aufgenommen. In kalter, verdünnter Salzsäure ist das Nitril schwer löslich, beim gelinden Erwärmen dagegen löst es sich auf und beim Versetzen mit Alkalien fällt es wieder aus, in konzentrirter Schwefelsäure löst es sich schnell auf, beim Verdünnen fällt es nicht aus. Erwärmt man das Nitril mit verdünnten Säuren, so beobachtet man Abspaltung von Blausäure. Fehlings'-Lösung und salpetersaures Silber

werden bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam reduzirt, äusserst rasch dagegen beim Erwärmen.

II. Anlagerung von Blausäure an das fertige Hydrazon.

Das frisch hergestellte Hydrazon wurde in der doppelten Menge Aether gelöst und diese ätherische Lösung mit konzentrirter Blausäure im Ueberschuss versetzt, heftig geschüttelt und das Gemisch bei Zimmertemperatur in geschlossenem Gefäss 3—4 Tage stehen gelassen. Die anfangs kaum gelbe Flüssigkeit färbt sich allmählich, die tiefgelbe Farbe schlägt in tiefbraune um, ein Zeichen, dass die Blausäureanlagerung stattgefunden hat. Nun wurde der Aether und die überschüssige Blausäure abrauchen gelassen, worauf ein dickes rothbraunes Oel zurückblieb. Auch dieses Oel konnte weder durch wiederholte Blausäureanlagerung, noch durch sehr langes Stehenlassen über (konzentrirte) Schwefelsäure in Exsiccator, noch durch Einwirkung der Kälte, noch durch Impfen mit krystrallisirtem Nitril in festen Zustand gebracht werden; seine Verseifungsprodukte zeigten indess dass auch hier nichts Anderes als das Nitril vorlag.

Um aus diesem Oel, das, wie es schien, durch theilweise Zersetzungen und auftretende Schmieren nicht fest werden konnte, das feste Nitril herauszubekommen, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen, welches zum Salzsaurensalz des Nitrils führte.

Salzsaures Salz des Nitrils.

Das durch Einwirkung von conc. Blausäure an das fertige Hydrazon gewonnene ölige Nitril wurde in Aether gelöst und in die ätherische Lösung trocknes Salzsäuregas eingeleitet, wobei eine starke Erwärmung eintrat, die durch Eiskühlung gemässigt wurde. Die anfangs hellbraune Flüssigkeit färbt sich dunkeldraun und scheidet einen Körper ab.

Derselbe ist in kaltem Wasser löslich, unlöslich dagegen

in kaltem Toluol, Benzol, Eisessig, lösslich in heisen, in Alkohol leicht löslich, in Aether und Petroläther unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in sehr feinen, farblosen Nädelchen, die bei 171 ° C. schmelzen.

Es war zu vermuthen, dass hier ein salssaures Salz des Nitrils vorliegt, was denn auch die Analyse bestätigte. Der Körper wurde in Wasser gelöst und vorsichtig mit Natronlauge versetzt. Dabei schied sich eine Verbindung ab von den genauen Eigenschaften des festen Nitrils.

0,5013 gr. Substanz im Rohr mit gebranntem Kalk erhitzt gaben 0,2978 gr. Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12} H_{18} N_3 Cl$.	
Cl: 14,64%	14,59 %.

Es ist demnach ein Molecül Salzsäure mit dem Nitril verbunden.

$$(CH_3)_2 CH . CH_2 . \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}—N—\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{NH}} . C_6 H_5 . HCl$$

Versetzt man das salzsaure Salz des Nitrils mit etwas mehr ammoniakkalischem, salpetersaurem Silber, so wirkt das freigewordene Nitril in statu nascendi auf überschüssige salpetersaure Silber schnell reduzirend, während dagegen das feste Nitril langsam reduzirt.

Amid der α-Phenylhydrazido-iso-capronsäure und sein salzsaures Salz.

Beim Behandeln des Nitrils mit konzentrirter Salzsäure sind folgende Fälle zu beobachten.

I.

Bringt man das feste Nitril in die 10—12fache Menge rauchender Salzsäure ein und schüttelt längere Zeit, so löst sich das Nitril ohne Temperaturerhöhung allmählich mit gelber Farbe auf. Nach zweitägigem Stehen ist die Verseifung vollendet. Die Lösung wird nun mit Wasser verdünnt und mit

Natronlauge neutralisirt. Es bildet sich ein Oel, das allmählich fest wird. Man schüttelt die Flüssigkeit gut durch, damit die einzelnen Oeltropfen sich sammeln, worauf sie an der Oberfläche zu erstarren beginnen, und nach einigen Stunden ist Alles fest.

II.

Wurde das Nitril in der 8fachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure gelöst, so krystallisirt aus dieser Lösung nach zwei Tagen ein Körper aus.

III.

Wendet man zur Verseifung anstatt der 8fachen Menge rauchender Salzsäure nur die 4—5fache Gewichtsmenge an, so bildet sich beim Uebergiessen des Nitrils mit der Säure eine voluminöse Masse, ohne dass man noch eine Flüssigkeit gewahr wird. Erwärmung ist gut wahrzunehmen. Diese voluminöse Masse ist offenbar das in der konzentrirten Salzsäure schwer lösliche chlorwasserstoffsaure Salz des Nitrils, da beim sofortigen Neutralisiren einer Probe das Nitril wieder zum Vorschein kommt. Schüttelt man die ganze voluminöse Masse anhaltend sehr heftig, so wird sie allmählich wieder flüssig; nach eintägigem Stehen bemerkt man Krystallabscheidung, welche nach anhaltendem Schütteln sich so vermehrt, dass Erstarrung des ganzen Gefässinhalts eintritt. Die feste Masse wurde auf Thontellern getrocknet und dann weiter gereinigt.

Löst man den Körper in Alkohol auf und versetzt die Lösung bis zur eintretenden Trübung mit Petroläther, so scheidet sich nach einigen Minuten ein weisser Körper ab, der in an beiden Enden zugespitzten Nädelchen, die zu buschigen Drusen vereinigt sind, krystallisirt und bei 212° C. schmilzt.

In kaltem Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig ist dieser Körper löslich, unlöslich in Aether, Petroläther, kaltem und warmem Benzol und Toluol. Die wässerige Lösung reduzirt

ammoniakkalisches, salpetersaures Silber in der Kälte sehr schnell.

Der sub II aus der salzsauren Lösung auskrystallisirte Körper zeigte sich in seinen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Krystallisationsform vollständig identisch mit dem sub III erhaltenen.

IV.

Versetzt man nun die wässerige Lösung dieses (sub III) Körpers vorsichtig mit verdünnter Natronlauge, so fällt ein weisser Körper aus, der in Aether gelöst und bis zur eintretenden Trübung mit Petroläther versetzt, in sehr feinen Stäbchen sich abscheidet, beim langsamen Krystallisiren erscheint er in kurzen, zu rundlichen Drusen vereinigten Prismen. Am besten jedoch lässt er sich aus heissem Wasser auskrystallisiren. Die Substanz färbt sich, sobald sie nicht ganz rein ist an der Luft gelb. In kaltem Wasser ist dieser Körper unlöslich, in heissem löst er sich auf, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er dagegen leicht löslich, schwierig oder gar unlöslich in Petroläther, der sich daher zum Ausfällen eignet. Schmelzpunkt bei 107—109° C.

Das sub I nach der Neutralisation erstarrte Oel wurde durch Lösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther in seinen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Krystallisationsform identifizirt mit dem sub IV erhaltenen Körper.

Fehling'sche Lösung und salpetersaure Silberlösung werden von diesen beiden Körpern in der Kälte langsam reduzirt, dagegen äusserst rasch beim Erwärmen.

Es war zu vermuthen, dass die sub I und IV erhaltenen Körper das Amid der α-Phenylhydrazido-iso-capronsäure, und die sub II und III das salzsaure Salz des Amids darstellen, was sich auch bestätigte.

Analyse des sub I gewonnenen Körpers:

I. 0.1917 gr. Substanz lieferten 0,4562 gr. Kohlensäure und 0.1529 gr. Wasser.

II. 0,1639 gr. Substanz gaben 28,7 ccm. Stickstoff bei 19° C und 719 mm. Barom.

Berechnet:		Gefunden:	
für $C_{12} H_{19} N_3 O$		I	II
N:	19 %	—	19,14 %
C:	65,11 „	64,91	—
H:	8,60 „	8,85	—
O:	7,29 „		
	100,00 %		

Der sub IV erhaltene Körper wurde über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen, deren gefundene Werthe folgende sind:

I. 0,1607 gr. Substanz lieferten 0,3829 gr. Kohlensäure und 0,1276 gr. Wasser.

II. 0,1332 gr. Substanz lieferten 23,5 ccm. Stickstoff bei 21° C und 721 mm. Barom.

Berechnet:		Gefunden:	
für $C_{12} H_{19} N_3 O$		I	II
N:	19,00 %	—	19,19
C:	65,11 „	64,98	—
H:	8,60 „	8,82	—
O:	7,29		
	100,00		

Es liegt also in beiden Fällen ein Körper von der Zusammensetzung:

$$(CH_3)_2\,CH{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}}{-}NH{-}NH\,.\,C_6H_5$$

demnach das Amid der Phenylhydrazido-butylessigsäure.

Analyse des salzsauren Salzes des Amids auf Chlorgehalt.

Analyse des sub II gewonnenen Körpers: 0,5232 gr. Substanz im Rohr mit gebranntem Kalk erhitzt gaben 0,2911 gr. Chlorsilber.

Analyse des sub III erhaltenen Produktes: 0,4914 gr.

Substanz im Rohr mit gebranntem Kalk erhitzt gaben 0,2701 gr. Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{12} H_{20} N_3 OCl$	I.	II
Cl: 13,61%	13,57	13,53%.

Das Amid verbindet sich also mit einem Molekül HCl:

$$(CH_3)_2 CH . CH_2 CH . NH . NH . C_6 H_5$$
$$|$$
$$CONH_2 . HCl.$$

Ueberführung des Amids in die Phenylhydrazido-iso-butyl-essigssäure.

Um nun zur gehörigen Säure zu gelangen, wird das Amid mit einer 5-prozentigen Natronlösung am Rückflusskühler erhitzt. Das Säure-amid löst sich hiebei in der Natronlauge mit gelber Farbe auf, während gleichzeitig eine reichliche Ammoniakabspaltung erfolgt; kleine Mengen von Anilin durch die Chlorkalkreaktion nachweisbar, werden abgespalten. Man kocht bis die Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, (was in etwa 2 Stunden der Fall ist), lässt erkalten und neutralisirt nun mit verdünnter Salzsäure. Es fällt sofort oder je nach dem Grade der Verdünnung mehr oder weniger bald ein weisser krystallinischer Niederschlag, der durch Lösen in Methylalhohol und Fällen mit Petroläther in farblosen Blättchen erhalten wird.

Beim Schmelzversuch verhält sich die Säure eigenthümlich. Gegen 141—142° C wird sie weich ohne jedoch deutlich zu schmelzen, gegen 143° C schmilzt sie ein wenig, es wird aber der Inhalt des Röhrchens sofort wieder fest und es bildet sich ein gelber krystallinischer Körper, der beim weiteren Erhitzen allmählich unter Aufsteigen wegsublimirt. Fast dieselbe Eigenthümlichkeit ist beim Schmelzen einer Säure von dieser homologen Reihe, nämlich der Benzol α Hydrazidobuttersäure, von Japp & Klingemann[1]) beobachtet worden.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **247**, 217.

Die bei 105° C getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen, deren gefundene Werthe folgende sind:

I. 0,2071 gr. Substanz lieferten 0,4903 gr. Kohlensäure und 0,1543 gr. Wassser.

II. 0,2806 gr. Substanz gaben 33,5 ccm. Stickstoff bei 18° C und 716 mm. Barom.

III. 0,2206 gr. Substanz lieferten 25,8 ccm. Stickstoff bei 18° C und 716 mm. Barom.

Berechnet:	Gefunden:		
für $C_{12} H_{18} N_2 O_2$	I	II	III
C: 64,86 %	64,62	—	—
H: 8,10 „	8,28	—	—
N: 12,70 „	—	13,02	12,81
O: 14,34 „			
100,00 %			

Die Analyse bestätigte demnach die Formel:

$$(CH_3)_2\,CH—CH_2—\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}—NH—NH\,.\,C_6H_5$$

In kaltem Wasser ist die Säure wenig oder gar nicht löslich, heisses Wasser löst sie auf, beim Erkalten scheidet sie sich in Oeltropfen aus, die nach längerem Stehen wieder erstarren.

Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Eisessig lösen kaltes Benzol, Aether, Toluol wenig, heisses leicht; Petroläther löst weder in der Kälte, noch in der Hitze. Verdünnte Säuren nehmen die Hydrazidosäure auf und lassen sie beim genauen Neutralisiren mit Alkalien ausfallen, im Ueberschuss von Alkalien löst sie sich wieder auf.

Die Säure besitzt ein grosses Reduktionsvermögen. Ammonialisches salpetersaures Silber wird in der Kälte momentan reduzirt, ebenso Fehling-Lösung. Aus einer Quecksilberchloridlösung wird durch die Säure schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen Calomel abgeschieden.

Es wurde versucht, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Nitrils direkt zur Säure zu gelangen. Es tritt eine sehr starke Erwärmung ein, so dass gut gekühlt werden muss. Es wurde aber derselbe Körper, nämlich das salzsaure Salz des Amids erhalten, welches früher bei Verseifung des Nitrils mit rauchender Salzsäure gewonnen worden war.

Wird das Nitril in wenig absolutem Alkohol gelöst und das Salzsäuregas ohne Kühlung eingeleitet, so färbt sich die Flüssigkeit tiefbraun, dann schmutzig-grün und es treten reichlich Schmieren auf unter Salmiakausscheidung.

Die Ausbeute an der Säure ist sehr gering.

Phenyl-azo-isobutylessigsäure.

Die Phenyl-hydrazido-isobutylessigsäure lässt sich durch Thierkohle zu Phenyl-azo-isobutylessigsäure oxydiren.

Die Säure wurde in alkalischer Lösung mit Thierkohle ca. $1^1/_2$ Stunden gekocht. Die abfiltrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet ergab eine tiefgelbe Krystallisation, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether in schwach gelben Nadeln erhalten wurde.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen, deren Ergebnisse folgende waren:

I. 0.1208 gr. Substanz gaben 0.2888 gr, Kohlensäure und 0.0803 gr. Wasser.

II. 0.1452 gr. Substanz lieferten 17,4 ccm. Stickstoff bei 22° C. und 719 mm. Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{12}H_{16}N_2O_2$	I	II
C: 65,45 %	65.19	—
H: 7,27 „	7,38	—
N: 12,72 „	—	13,01
O: 14,56 „		
100,00 %		

Es sind also zwei Wasserstoffatome wegoxydirt worden. Für die um zwei Wasserstoffatome reichere Säure, die Phenylhydrazido-isobutylessigsäure, berechnen sich 8,10% Wasserstoff.

Der erhaltene Körper ist demnach die Phenyl-azo-isobutylessigsäure und hat die folgende Zusammensetzung:

$$(CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2\,.\,\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}} = N - NH\,.\,C_6\,H_5$$

Die Azo-säure reduzirt im Gegensatz zur Phenylhydrazidosäure weder Silber- noch Fehling-Lösung und schmilzt unter Gasentwicklung bei 147—148° C.

In Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Benzol, Toluol, Aether löst sie sich auf, ist dagegen fast unlöslich in Petroläther. Aetzende und kohlensaure Alkalien nehmen sie auf.